

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01230202 A**

(43) Date of publication of application: **13.09.89**

(51) Int. Cl **H01C 7/02**

(21) Application number: **63054778**

(22) Date of filing: **10.03.88**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **TSUDA YASUO**

(54) **THERMISTOR MATERIAL HAVING POSITIVE CHARACTERISTICS AND MANUFACTURE THEREOF**

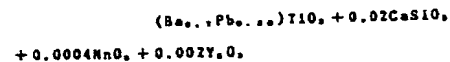
high enough to improve the characteristics.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To increase a breakdown voltage and to improve characteristics, by mixing and baking barium carbonate, titanium oxide, lead oxide, yttrium oxide, calcium metasilicate and manganese dioxide.

CONSTITUTION: Barium carbonate, titanium oxide, lead oxide, yttrium oxide, calcium metasilicate and manganese dioxide are weighed so as to obtain a material expressed by the Formula. Powder is proper by mixing, calcination and crushing, and a disk shaped ceramic material is obtained. An electrode comprising nickel and silver is formed. In this way, a thermistor material having positive characteristics incorporating semiconductor elements such as barium titanate, niobium or rare earth elements, the lead oxide and the calcium metasilicate is manufactured. Since silicate is dispersed as the calcium metasilicate in said constitution, the agglomeration property of silicon oxide becomes excellent, and the silicon is uniformly dispersed in barium-titanate based semiconductor ceramic. Thus, the breakdown voltage of the thermistor having the positive characteristics is



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-230202

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

③ 公開 平成1年(1989)9月13日

H 01 C 7/02

7048-5E

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全2頁)

⑭ 発明の名称 正特性サーミスタ材料とその製造方法

⑯ 特 願 昭63-54778

⑰ 出 願 昭63(1988)3月10日

⑱ 発 明 者 津 田 泰 男 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 星 野 恒 司

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

正特性サーミスタ材料とその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) チタン酸バリウム、ニオブあるいは希土類元素などの半導体化元素、酸化鉛およびメタ珪酸カルシウムを含むことを特徴とする正特性サーミスタ材料。

(2) 化学式が  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3 + 0.02\text{CaSiO}_3 + 0.0004\text{MnO}_2 + 0.002\text{Y}_2\text{O}_3$  となるように、炭酸バリウム( $\text{BaCO}_3$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化鉛( $\text{PbO}$ )、酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、メタ珪酸カルシウム( $\text{CaSiO}_3$ )および二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )を秤量し、通常の方法で混合、焼成したことを特徴とする正特性サーミスタ材料の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、特定の温度で抵抗値が急激に増大する正特性サーミスタ材料およびその製造方法に関

するものである。

(従来の技術)

チタン酸バリウムを主成分とし、ニオブあるいは希土類元素などで半導体化された正特性サーミスタは、通常スイッチング温度と呼ばれる特定の温度以上で急激な抵抗値増加を示す。この特性を利用して、発熱体として、あるいはテレビジョン受像機の消磁回路のスイッチング素子などの広範な用途に用いられている。

この正特性サーミスタの基本特性としては、常温での抵抗値、抵抗温度係数( $\alpha$ )、抵抗値変化幅があり、抵抗温度係数( $\alpha$ )は次式により算出される。

$$\alpha = \frac{R_2(R_1/R_2)}{T_2 - T_1} \times 100 (\%/^{\circ}\text{C})$$

ここで、 $T_1$ は25℃での抵抗値の2倍の抵抗値となる温度で、スイッチング温度と呼ばれるものであり、 $T_2$ は $T_1$ より高い任意の温度(通常は $T_1$ は $T_2$ より50℃高い温度)、 $R_1$ および $R_2$ は各々温度 $T_1$ 、 $T_2$ での抵抗値を示す。また、抵抗変化幅は最大抵抗値と最小抵抗値の比で表わされる。

上記スイッチング温度は、非導体化したチタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )では約120℃であるが、酸化鉛( $\text{PbO}$ )を固溶させることにより、スイッチング温度を高温側に移動できることが公知である。また、酸化ストロンチウム( $\text{SrO}$ )、酸化錫( $\text{SnO}_2$ )等を固溶させることにより、スイッチング温度を低温側に移動できることも公知である。

また、チタン酸バリウム系半導体磁器の焼結性を向上させ、磁器を緻密化するための酸化剤の役割を果たすものとして、二酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )が添加される。

この $\text{SiO}_2$ は、チタン酸バリウム系半導体磁器の焼結時に液相を形成して急激な粒成長を抑制する効果を持つと考えられており、したがって、均一分散させるのが好ましい。

(発明が解決しようとする課題)

$\text{SiO}_2$ は、上記のように焼結性向上、粒成長抑制などの重要な効果を持っているが、比重が軽く、かさ密度が小さいこと、また、凝集しやすく、凝集体が固く容易につぶれないなどの性質を持って

( $\text{MnO}_2$ )を秤量し、通常の方法で混合、焼成するものである。

(作用)

上記構成により、 $\text{Si}$ は $\text{CaSiO}_3$ として分散されるため、 $\text{SiO}_2$ の凝集性が改善され、 $\text{Si}$ がチタン酸バリウム系半導体磁器中に均一分散されやすくなるものである。

(実施例)

本実施例においては、化学式が $(\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1})\text{TiO}_3 + 0.002\text{Y}_2\text{O}_3 + 0.02\text{CaSiO}_3 + 0.0004\text{MnO}_2$ となるように、炭酸バリウム( $\text{BaCO}_3$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化鉛( $\text{PbO}$ )、酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、メタ珪酸カルシウム( $\text{CaSiO}_3$ )および二酸化マンガ( $\text{MnO}_2$ )を秤量し、通常の方法で混合、乾燥、粉砕した粉体を形成し、1350℃で焼成して直径14mm、厚さ2mmの円板状のセラミックを得、ニッケルメッキと銀よりなる電極を形成した。同時に、従来方法の比較例として、化学式が $(\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Ca}_{0.002})\text{TiO}_3 + 0.002\text{Y}_2\text{O}_3 + 0.02\text{SiO}_2 + 0.0004\text{MnO}_2$ となるように、炭酸バリウ

より、チタン酸バリウム系半導体磁器中に均一分散させるのは難しい欠点があった。

特に、 $\text{PbO}$ を含むチタン酸バリウム系半導体磁器では、 $\text{SiO}_2$ の多い部分が絶縁性の黄色い斑点を形成することが多く、磁器内部、磁器表面部における異常部分の原因となり、破壊電圧の低下につながるものであった。

本発明の目的は、従来の欠点を解消し、 $\text{Si}$ 成分の均一分散を達成して、磁器の均質性を向上させることにより、正特性サーミスタとしての特性、特に破壊電圧を向上させることである。

(課題を解決するための手段)

チタン酸バリウム、ニオブあるいは希土類元素などの半導体化元素、酸化鉛およびメタ珪酸カルシウムを含むことを特徴とする正特性サーミスタ材料であり、化学式が $(\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1})\text{TiO}_3 + 0.02\text{CaSiO}_3 + 0.0004\text{MnO}_2 + 0.002\text{Y}_2\text{O}_3$ となるように、炭酸バリウム( $\text{BaCO}_3$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化鉛( $\text{PbO}$ )、酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、メタ珪酸カルシウム( $\text{CaSiO}_3$ )および二酸化マンガ

ン、酸化鉛、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化イットリウム、二酸化珪素、二酸化マンガンを秤量し、上記と同様にして同じ形状のセラミックを得、同様の電極を形成した。この2種類の試料の抵抗値、抵抗温度係数( $\alpha$ )、破壊電圧を測定した。また、電極を形成する前のセラミックスの状態で比重を測定し、その結果を表に示す。

表

	本発明により作成した試料	従来方法により作成した試料
比 重	5.92	5.82
抵 抗 値	930Ω	910Ω
抵抗温度係数( $\alpha$ )	18.3 %/℃	17.5 %/℃
破 壊 電 圧	720V	610V

(発明の効果)

表より明らかな通り、本発明のものは従来方法により作成したものに比べて破壊電圧が高く、正特性サーミスタとしての特性が著しく向上しており、その実用上の効果は大である。